Tetrafluoro ethylene/nexafluoro-propylene copolymers with betterductility

Publication number: CN1337970
Publication date: 2002-02-27
Inventor: KAULBACH R (DE); KILLICH A (DE); KLOOS F (DE)
Applicant: DYNEON GMBH (DE)
Classification:
- international: ***B29C47/02; B29C47/00; C08F2/22; C08F8/22; C08F214/26; H01B7/02; H01B13/14;*** *B29K27/12; B29L31/34;* **B29C47/02; B29C47/00; C08F2/12; C08F8/00; C08F214/00; H01B7/02; H01B13/06;** (IPC1-7): C08F8/22; B29C47/00; C08F214/26
- European: B29C47/00B2; C08F8/22; C08F214/26
Application number: CN20008003181 20000124
Priority number(s): DE19991003657 19990129; US19990117780P 19990129

Also published as:
WO0044797 (A1)
EP1165632 (A1)
EP1165632 (A0)
CA2360025 (A1)
EP1165632 (B1)
TR200102130T (T2
CN1142948C (C)

less <<

Report a data error he

Abstract not available for CN1337970
Abstract of corresponding document: **WO0044797**

The invention relates to a fluorinated ethylene propylene copolymer which is processed from the melt by fusion granulation and which consists essentially of monomer units of 78 to 95 wt. % tetrafluoroethylene, 5 to 22 wt. % hexafluoropropene and not more than 3 mol % fluorinated monomers that can be copolymerised with a mixture of tetrafluoroethylene and hexafluoropropene. Said copolymer has a molar ratio of weight average to number average of less than 2, has less than 80 unstable terminal groups per 1x10<6> carbon atoms and is produced by aqueous emulsion polymerisation. The copolymer is coagulated after polymerisation and then agglomerated. The agglomerate is isolated and dried to form a free flowing product, partial sintering being prevented. Said product is brought into contact with an effective amount of fluorine at a temperature between 60 DEG C and the preliminary sintering temperature, whereby unstable terminal groups are converted into stable terminal groups. The fusion granulate is advantageously treated with ammonia or a compound which liberates ammonia, in water. Tl product can be used for coating wires and cables.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 8/22
C08F214/26 B29C 47/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL专利号 00803181.9

(Publication No. CN 1337970)

[45] 授权公告日 2004年3月24日

[11] 授权公告号 CN 1142948C

[22] 申请日 2000.1.24 [21] 申请号 00803181.9

[30] 优先权

[32] 1999.1.29 [33] DE [31] 19903657.8

[32] 1999.1.29 [33] US [31] 60/117,780

[86] 国际申请 PCT/EP00/00528 2000.1.24

[87] 国际公布 WO00/44797 德 2000.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.27

[71] 专利权人 迪尼昂两合公司

地址 德国伯格克辰

[72] 发明人 R·考尔巴奇 A·奇利其
F·克鲁斯 G·罗尔 L·梅尔
E·彼德斯 T·博隆
D·杜彻斯尼

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书2页 说明书12页

[54] 发明名称 具有高可拉伸性的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物

[57] 摘要

本发明涉及一种通过由熔体熔化造粒加工的氟化乙烯丙烯共聚物，该共聚物基本上由78至95wt%的四氟乙烯、5至22wt%的六氟丙烯和至多3mol%的可与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的混合物组成，每1×10^6个碳原子具有低于80个不稳定末端基团并通过水乳液聚合生产。将该共聚物在聚合后凝结，然后附聚。将该附聚物分离并在防止部分烧结下干燥形成自由流动的产品。将所述产品在60℃至初始烧结温度的温度下与有效量的氟接触，如此不稳定的末端基团转化为稳定的末端基团。将该熔化的粒料用氨或释放氨的化合物在水中处理。该产品可用于涂布电线和电缆。

CN 1142948C

1. 一种可熔体加工的熔体造粒共聚物，基本上包括如下单体单元：

78 至 95 wt% 的四氟乙烯、5 至 22 wt% 的六氟丙烯和至多 3 mol% 的可与四氟乙烯和六氟丙烯的混合物共聚的氟化单体，该共聚物具有重均与数均分子量比例低于 2，且每 1 x 10^6 个碳原子具有低于 80 个不稳定的末端基团并通过水乳液聚合获得。

2. 如权利要求 1 的共聚物，包括低于 200 ppb 重金属。

3. 如权利要求 1 或 2 的共聚物，每 1 x 10^6 个碳原子含低于 40 个不稳定末端基团。

4. 如权利要求 1 或 2 的共聚物，基本上不含可萃取的氟化物。

5. 一种生产基本上包括 78 至 95 wt% 的四氟乙烯、5 至 22 wt% 的六氟丙烯和至多 3 mol% 的可与四氟乙烯和六氟丙烯的混合物共聚的氟化单体的单元，具有重均与数均分子量比例低于 2，且每 1 x 10^6 个碳原子具有低于 80 个不稳定的末端基团的共聚物的方法，将单体通过在含水介质中水乳液聚合的方式聚合，将该共聚物基本上通过机械方法凝结，将该凝结的共聚物与基本上不与水混溶的有机液体接触附聚，将附聚物分离，在不进行部分烧结下干燥附聚物得到自由流动的产品，将该自由流动的附聚物与氟接触，接触时间应足以将不稳定的末端基团转化为稳定的末端基团，氟化温度为 60 至 150℃，对该氟化附聚物进行熔体造粒，和将该熔体粒料与水在温度 60 至 130℃ 下接触。

6. 如权利要求 5 的方法，其中聚合使用的含水介质基本上无链转移剂。

7. 如权利要求 5 的方法，其中聚合使用的含水介质为水。

8. 如权利要求 5 的方法，其中聚合使用的含水介质基本上无碱金属离子。

9. 如权利要求 5 的方法，其中在附聚步骤中使用的有机液体无卤原子。

10. 如权利要求 5 的方法，其中将熔体粒料与包括 0.01 至 1 wt% 氨

或在这些物质接触的条件下释放氨的化合物的水接触。

11. 一种在挤压贴胶电线期间降低锥形裂隙频率的方法，包括如下步骤:

a) 制备由 78 至 95 wt% 的四氟乙烯、5 至 22 wt% 的六氟丙烯和至多 3 mol% 的可与四氟乙烯和六氟丙烯的混合物共聚的氟化单体获得的共聚物，其重均与数均分子量比例低于 2;

b) 制备电线或导电电缆;

c) 将该共聚物在足以提供聚合物均匀流动的温度下挤出到导体周围。

12. 如权利要求 11 的方法，其中该聚合物每 $1x\ 10^6$ 个碳原子具有低于 80 个不稳定末端基团.

13. 如权利要求 11 或 12 的方法，其中该聚合物包括低于 200 ppb 的重金属。

具有高可拉伸性的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物

本发明领域

本发明涉及一种用于电线和电缆的具有改进的可加工性的可熔体加工四氟乙烯(TFE)/六氟丙烯(HFP)共聚物熔融颗粒,和这种共聚物用于涂布电线和电缆导体的方法.

背景技术

具有 TFE 和 HFP 的可熔体加工共聚物是公知的(称为 FEP)。对于全氟热塑性塑料,这些共聚物具有独特的最终性能如耐化学性、耐候性、低可燃性、热稳定性和突出的电性能.与其它热塑性塑料类似,容易将 FEP 模塑制得涂敷电线、管、箔和薄膜.

因其具有优良的热稳定性且实际上是不可燃的,因此常常将 FEP 用于设计多人居住的房间和会议厅以满足苛刻的防火要求。FEP 因其优良的介电性能因此是数据传输电缆中的自然选择(EP-A-423-995)。

当挤压贴胶电线和电缆时,要求高加工速度。然而,对于很多热塑性塑料,熔体破裂限制了这些高挤出速度。熔体破裂导致表面粗糙和/或不均匀壁厚度。为提高挤出速度,因此假定使用的共聚物的分子量分布应非常宽,如 US-A-4,552,925 中公开的 FEP.

为达到相当宽的分子量分布,常常使用至少两种具有明显不同分子量的 FEP 的混合物.这些分子量通常由熔体粘度或熔体流动指数(MFI 值)表征。所需的混合物通常通过将各组分分别聚合并将其以胶乳、珠粒或未固化的产品形式混合,然后熔融造粒而生产。因此,制造这些混合物的方法是一种麻烦且高成本方法.

其它 FEP 混合物公开于 DE: 26 13 642 和 DE 26 13 795 中。

这些混合物据称对于在 FEP 稳定化期间抑制发泡是有利的.该方

法通过将树脂在高温（高达 400℃）的温度下优选用水蒸气处理树脂实施。该方法除去热不稳定末端基团，通常为 COOH 和 $CONH_2$。这些末端基团可容易通过 IR 光谱检测。

这些混合物具有非常宽的分子量分布，因此本领域熟练技术人员通常知道得到改进的可挤出性能。

为加工 FEP，特别是进行电线涂敷需要除去热不稳定末端基团。不稳定末端基团的分解反应（描述于现代氟聚合物(Modern Fluoropolymer)，John Scheirs 编，Wiley & Sons，1997，p 228 中）在最终产品中导致泡孔和孔眼，对不稳定聚合物树脂进行熔体造粒导致腐蚀使用的装置和生产的熔体珠粒的金属污染。然而，DE 26 13 642 和 DE 26 13 795 的稳定方法非常难以进行，原因在于它们因使用水蒸气，因此产生腐蚀使用的装置的问题。

金属污染物难以控制并且可导致共聚物在高加工温度下分解。此分解通常导致变色和分解并累积模头沉积物。模头沉积物是聚合物分子组分在模头出口表面上的累积物，并且不利影响涂布工艺。还会出现称为锥形裂隙的现象。在涂布电线工艺期间，将熔融聚合物以管或壳形式挤出并通过真空拉伸到电线上。锥形裂隙不连续或在此工艺期间出现破裂。每次出现此类锥形裂隙时，该涂布工艺必须重新开始，因此存在该体系再次达到装置的等待时间。因此难以达到长操作时间。还会降低生产效率。

此外，为抑制分解反应和导致释放毒气（其速率随温度升高显著增加），必须将挤出温度保持尽可能低。另一方面，较低的挤出温度导致较高的熔体粘度和如此导致更早开始的熔体破裂。通过降低分子量降低熔体特性粘度导致不良机械性能。

因此，为使材料热稳定性更好，不仅必须消除热不稳定末端基团，还必须避免金属污染和相对容易剪切降解和/或热降解的 Mw 组分。

消除不稳定末端基团的另一方式是进行后氟化，如 GB-A 1 210 794、US-A-4 743 658 和 EP-B-457 255 中描述的。该方法通常在温度高达聚合物熔化温度范围下使用氮气稀释的元素氟。当进行氟化时，

这里的聚合物可为熔体粒料、附聚物或非压固形式。同样，这里要避免过度的金属污染。

EP-B-222 945 公开了对硬化的附聚物（其中称为颗粒）进行氟化。

氟化产生全氟化末端基团，而上述湿热处理在机理上不能导致全氟化聚合物树脂。据信，这里插入的双键存在于聚合物主链中并导致固有的热不稳定性。这些双键在长时间暴露于高温下后会导致可见的变色。

FEP 的另一降解反应公开于 US-A-4 626 587 中。据信首先通过链中间的 HFP 二单元组在高于熔点的温度下分裂，开始发生此反应。这些二单元组在自由基聚合反应中通过相应的聚合物基团在终止步骤中再次结合形成。在这些条件下破坏二单元组导致这些聚合物链的分子量减半，这对聚合物的机械性能造成不利影响，并导致形成更不稳定的末端基团。正如 US-A-4 626 587 教导的，这些二单元组通过对该物质在明显高于熔点的温度下施加非常高的剪切速率而破坏。该方法也是高成本的。

降低主链不稳定性的另一方法公开于 EP-A-789038 中。该方法使用相当大量的链转移剂以抑制聚合物基团终止。

本发明概述

本发明提供一种可用于电线和电缆涂料并可在较高速度和较高温度下加工、给出更长的机械装置运行时间的物质。本发明进一步提供一种更经济且对质量稳定性更可控的制造方法。本发明再一方面是提供一种在电线或电缆挤压贴胶期间降低模头沉积物和锥形裂隙频率的方法。

本发明详细描述

本发明的聚合物为 TFE 与 HFP 的共聚物。该共聚物具有 HFP 含量 5 至 22 wt%，优选 10 至 18 wt%，TFP 含量 95 至 78 wt%，优选 90 至 82 wt%，且非必要地含有可与 HFP 和 TFE 共聚的至多 3 mol% 的氟

化单体．该非必要的共聚单体优选为全氟烷基乙烯基醚，如 EP-A-789 038 和 DE-C-27 10 501 中公开的．该单体含量可通过 IR 光谱测量，如 US-A-4 552 925 中描述的．本发明的聚合物通常具有熔点 240 至 275℃，优选 245 至 265℃．

本发明的聚合物基本上无热不稳定末端基团．这些基团通过对附聚物后氟化除去．“基本上无末端基团”是指每百万个碳原子少于 80 个末端基团，优选少于 40 个末端基团，特别优选少于 30 个末端基团．该物质就金属而言基本上是高纯度的，即铁、铬和镍总量低于 200 ppb，优选低于 100 ppb．

本发明用于包覆电线和电缆导体的聚合物具有非常窄的分子量分布，即 Mw 与 Mn 的比例低于 2（Mw=重均分子量，Mn=数均分子量）．该比例可低至 1.5.这与推荐用于以高挤出速率进行电线包覆的 FEP 等级相反，其中对于这些等级推荐宽分子量分布．分子量分布的宽度按照 W.H. Tuminello 在 Polym. Eng. Sci. 26, 1339 (1986)中描述的方法测量．对于高速度电线挤出，聚合物的 MFI 大于等于 1.5．更低的 MFI 可用于其它领域，如发泡同轴电缆．该聚合物优选基本上无不稳定末端基团．它是本发明特别优选的聚合物．

本发明具有 MFI 值 24 和 HFP 15% 的熔体造粒共聚物可按如下所述生产．该聚合物可用电线包覆挤出机在例如 390℃（735°F）和速率 454 m/min (1500 英尺/min)下在 6 小时机器运行时间内挤出，而不会变色和不产生任何明显量的模头沉积物且比市购 FEP 等级少的锥形裂隙．这种令人吃惊的性能是完全认识不到的．

尽管分子量分布窄，但也可获得高加工速度．正如上面讨论的，现有技术教导为达到如此高的加工速率需要宽分子量分布．现在已发现，窄分子量分布更好，如此克服了根深蒂固的偏见．

此外，在加工期间未出现变色．这表明不存在任何分解反应．该挤出物质的 MFI 实际上不变．IR-可检测的末端基团的量未增加．这两个发现都表明无明显的链降解．此观察说明该物质在其主链中无弱链段，例如 HFP 二单元组（US-A-4 626 587）．

不出现变色、MFI 值几乎不变化和末端基团数几乎不变化证明甚至在相对高的加工温度下不存在任何明显分解. 据信此结果使模头沉积物降低并显著降低锥形裂隙的频率. 因此, 本发明的共聚物甚至在剪切下令人吃惊地显示高热稳定性. 因此, 本发明的聚合物还可有利地用于其它领域.

证实不存在分解反应是令人吃惊的并且尚未完全清楚. 据信, 金属污染物, 特别是重金属如铁、镍或铬可诱导分解反应. 中子活化分析显示在所用材料中的铁、镍和铬离子的量非常低: 低于 50 ppb. 因此, 本发明的共聚物可分级为高纯度的.

本发明的聚合物可通过下述方法生产.

该聚合可按现有技术的自由基水乳液聚合进行(参见 US-A-2 946 763). 可将过二硫酸钾或铵用作引发剂. 作为乳化剂, 可使用标准乳化剂, 如全氟辛酸的铵盐. 可将缓冲剂如 NH_3、$(NH_4)_2CO_3$ 或 $NaHCO_3$ 加入配料中. 使用典型的链转移剂如 H_2、低级链烷、二氟甲烷或二氯甲烷. 应避免含氯或含溴的链转移剂. 这些组分在氟化期间会引起显著的腐蚀. 聚合温度可为 40 至 120℃, 优选 50 至 80℃; 聚合压力可为 8 至 25 巴, 优选 10 至 20 巴. 形成的 HFP 作为初始料并将其按照共聚规则加入反应器中(例如, 参见"Modern Fluoropolymers", John Scheirs 编, Wiley & Sons, 1997, p 241). 优选的聚合配料无碱金属盐.

此外, 与 EP-A-789 038 相比, 优选在不使用任何链转移剂下进行共聚. 转移剂本质上使分子量分布变宽. 聚合速率/时间曲线应具有"Modern Fluoropolymers", John Scheirs 编, Wiley & Sons, 1997, p 226 中公开的形状. 正如该公开文献中所述的, Mw/Mn 比例可容易通过方程(6)(p230)并假定终止仅通过再结合发生, 由在不存在任何链转移剂下的速率/时间曲线计算. 再结合导致 Mw/Mn 比例为 1.5(转化率小). 主要通过链转移终止导致 Mw/Mn 比例为 2.

自由基聚合还可在非水介质如 R 113 中进行, 如 US-A-3 528 954 中公开的. 然而, 这种非水方法不是优选的, 因为据信由于在此"悬

浮聚合”中出现凝胶效应因此还会产生相当少量的高分子量产品．凝胶效应更可能在主链（HFP 二单元组）中产生弱键．凝胶效应最不可能在水乳液聚合中出现，因为链增长和链终止发生在胶乳颗粒表面上．

将通过聚合获得的分散体用均化器机械凝结（参见 EP-B-591 888）和用水不混溶有机液体如汽油附聚，该技术是本领域公知的（参见“Modern Fluoropolymers”，John Scheirs 编，Wiley & Sons，1997，p 227）．这些附聚物是直径 0.5 至 2 mm 的自由流动的珠粒．这种自由流动性对于在实施后续加工步骤中的技术可靠性是优选的．将这些附聚物通过用氮气冲洗然后在温度高达 180℃下在中等真空下干燥．

还可使用化学凝结附聚物．然而，这通常用酸进行．这不是优选的，因为会在所有后续加工步骤中导致非常高的金属污染物量．该附聚物可在温度 60 至 150℃，优选 100 至 140℃下用氟在氮气中的混合物氟化．该混合物通常包括 10 wt% 的氟．氟化进行至至少 90 至 95 wt% 原始附聚物的末端基团被消除为止．较高的氟化温度可导致高达 30% 的 MFI 值变化且难以控制．这会导致分子量分布变宽且对性能造成不利影响．对于对用该聚合物涂布的电线和电缆的质量和一致性的不利影响，此结果缺乏再现性．反应时间不会因更高的温度而明显缩短，因此认为较高的氟化温度不是有利的．此外，较高的温度还会导致附聚物预烧结或甚至烧结，并使该物质与装置壁粘结．此氟化在保持物质运动的滚筒干燥器中进行．该可自由流动的附聚物必须尽可能无细粉并具有足够的机械稳定性－在后处理期间基本上不产生细粉．这些细粉会损害方法操作的可靠性．该附聚物不需要 EP-B-222 945 中公开的硬化．

附聚物氟化具有两个优点．它不是扩散控制的，因为末端基团位于胶乳颗粒的表面上．因此，反应时间相对短．未硬化的附聚物足够柔软，因此不从滚筒干燥器壁上磨蚀金属污染物．因此，金属污染物的量降低．对于熔体粒料的氟化该两个特征都未保持．在这种情况下，氟化方法需要较高的温度和更长的反应时间，以使反应扩散控制．此

外，硬的锋利熔体粒料从滚筒干燥器壁磨蚀相当量的金属。增加反应时间导致更高含量的金属污染物。该污染物难以除去。当使用粒料方法时，金属污染物量增加两个数量级。

随后将氟化附聚物熔融造粒。

在干燥和氟化期间发生一些附聚物粉碎。该粉碎产生细粉，这样抑制了物质自由流动。这对于在熔融造粒前使氟化的附聚物致密结合是有利的。这样得到更可靠的恒定加料速度。

氟化附聚物熔体造粒提供优于非氟化附聚物熔体造粒的很多优点。熔体造粒实际上在不存在分解下进行。MFI 值几乎保持不变。此发现意味着在主链中基本上不存在弱链接。显著降低了对使用的装置的腐蚀。因此累积的金属污染物量不明显。在模头出口处的气体分解产品的释放明显降低（例如降低四个数量级）。因此，整个方法明显变得更可靠。模头沉积物明显降低。因此该方法不需要太多注意。熔体粒料不会呈现任何变色，这与来自非氟化附聚物的熔体粒料相反，这种粒料当离开挤出机时，通常为棕咖啡色。

通过上述方法生产的熔体粒料的 MFI 值与来自聚合的共聚物的 MFI 值比较，仅轻微升高约 10%。因此，更容易获得均匀质量。

正如 DE-A-195 47 909 中描述的，随后对该熔体粒料进行水处理，以除去挥发物和 COF 基团。这里，几乎不存在气体分解产品和酸性末端基团明显降低了对不锈钢水处理容器的腐蚀。进一步降低了重金属污染物。此外，除去了来自生产方法的水溶性盐。可萃取的氟化物量降低至低于 1 ppm。

测试方法

MFI 值按照 ASTM D 1238（DIN 53735）在 372℃下用 5 kg 荷载测量。MFI 值可通过用 MFI 值（g/10min）除 53150 转化为熔体粘度（单位: 0.1 Pas）。

HFP 含量通过 FTIR 光谱测量，如 US-A-4 552 925 中公开的。对在 350℃下生产的厚度 0.05 ± 0.01 mm 的薄膜用 FTIR-Nicolet Magna

560 FTIR光谱仪测量分别在波数985 cm^{-1}和2350 cm^{-1}处的吸收值。HFP含量由下式计算:

HFP含量（wt%）=A_{980}/A_{2350}×3.2.

如EP-B-226668和US-A-3085083公开的，通过FTIR光谱仪测量末端基（-COOH、-COF、-$CONH_2$）。在350℃生产的厚0.1mm的薄膜与不含待分析末端基的物质的参考薄膜一起使用。使用Nicolet Magna 560 FTIR光谱仪，使用以相互作用减除的软件。当给出末端基团数时，其为分离和缔合的COOH、$CONH_2$和COF基团的总和。

共聚物的熔点按照ASTM D 4591-87的方法通过DSC在加热速率10 K/min下测量。这里给出的熔点是在第二个熔化过程中吸热峰温度。

分子量分布的宽度（由Mw/Mn表征）通过流变光谱用Rhemmetric Scientific出售的Advanced Rheometer Expansion System流变光谱仪测量。测量在372℃下进行并通过W.H. Tuminello, Polym. Eng. Sci., 26, 1339 (1989)的方法进行。

金属含量通过用浓度3%的HNO_3在室温下萃取样品72小时并对萃取物测定原子吸收光谱测量。

熔体粒料的可萃取氟离子含量通过EP-B-220 910中给出的方法测量。然而，萃取仅用水进行。

实施例1

在1500 l不锈钢反应器中投入1000 l去离子水和3 kg的全氟辛酸铵盐。通过抽空和用氮气冲洗除去空气。将该反应器加热至70℃并使温度保持恒定。加入2kg 25%浓度的氨水溶液。

将该反应器用TFE和HFP加压至总压17巴，HFP的分压为12.5巴。通过加入1600g在5 l去离子水中的过硫酸铵溶液使聚合在10 min内开始。通过加入TFE/HFP气态混合物入反应器使气压保持恒定。TFE/HFP的比例为0.14。6小时后，通过中断单体加料使反应停止。将单体放空。将反应器冷却至室温，然后卸出物料。该聚合物分散体

的固含量为 29%。该分散体实际上无凝结物。MFI 值为 20g/10min. 共聚物中 HFP 含量为 13wt%。熔点为 255℃。该共聚物具有 660 个 COOH 末端基团每 10^6 个碳原子。测得 Mw/Mn 为 1.7，同时由聚合速率/时间曲线计算 Mw/Mn 值为 1.6。

将该分散体用均化器凝结并用汽油附聚。将附聚物用去离子水洗涤 3 次，并在 180℃下在滚筒干燥器中首先用氮气净化然后在真空下干燥 6 小时。

将所得附聚物分成两部分。一部分进行熔体造粒、水洗和干燥，得到咖啡棕色。将其氟化并再次用水处理以除去残余的 COF 末端基团，如此变色消失。此样品称为 A0。该物质具有 43 个末端基团每 10^6 个碳原子。将另一部分附聚物首先氟化，然后进行熔体造粒，接着用水处理并干燥。该样品称为 A1，仅具有 18 个末端基团每 10^6 个碳原子。

在各加工步骤下，用萃取方法测量铁、镍和铬的含量。表 1 给出结果和末端基团的数量。

表 1:

经过各加工步骤后样品 A0 和 A1 的金属污染物。该附聚物具有 660 个末端基团。

样品 A0: 氟化的熔体粒料（对比）

加工步骤					
金属离子	附聚物 [ppb]	熔体粒料 [ppb]	水处理的 [ppb]	氟化的熔体粒料 [ppb]	最终产品：水洗的熔体粒料* [ppb]
Fe	10	247	198	892	550
Ni	>10	41	22	56	21
Cr	>10	38	19	71	27

*) 43 个末端基团每 10^6 个碳原子

样品 A1: 氟化的附聚物（本发明）

加工步骤				
金属离子	附聚物 [ppb]	氟化的附聚物 [ppb]	熔体粒料 [ppb]	最终产品：水洗的熔体粒料 [ppb]
Fe	10	14	18	14
Ni	>5	>5	>5	>5
Cr	>5	>5	>5	>5

*) 18 个末端基团每 10^6 个碳原子

该氟化在 300 l 不锈钢滚筒干燥器中用在氮气中的 10% 氟混合物在 140℃下（样品 A0）和在 100 至 140℃下（样品 A1）进行。细节描述于表 2 中。将氟混合物替换数次（更新）。在氟化结束后，通过使空气流过反应器除去过量氟。通过使空气流通过 Al_2O_3 粒料床并通过包括 $CaCO_3$ 的含水浆料的涤气器，吸收过量氟。

表 2:

样品 A0 和 A1 的氟化条件

样品	物质形式	反应温度 ℃	更新次数*)	总反应时间 [h]	最终的末端基团数**)
A0	熔体粒料	200	16	8.5	43
A1	附聚物	140	7	4	12

*)每半小时更新，除最后 1 小时外

**)末端基团为每 10^6 个碳原子的 COOH、COF 和 $CONH_2$ 的总数。

水处理熔体粒料（参见 DE-A-195 47 909）在 1000 l 不锈钢反应器中进行。将 200 kg 熔体粒料、400 l 去离子水和 1 l 25%氨溶液投

入反应器中。将该反应器加热至100℃并在此温度下保持4小时（对于非氟化熔体粒料）和1小时（对于氟化熔体粒料）。要求反应时间使COF末端基团含量低于5 ppm。将反应器通过置换水两次冷却。通过将热空气通入反应器中使产品干燥。该熔体粒料具有可萃取的氟离子含量0.1 ppm。

实施例2

将样品A11在两种不同的设定条件下与标记为C1的市购产品一起经电线包覆挤出机实验。样品A11的生产类似于样品A1，但该产品具有MFI值24 g/10min。A11和A1聚合和加工相同。A11具有28个末端基团和铁含量18 ppb。Mw/Mn比例为1.6。计算值为1.7。可萃取的氟离子含量为0.2 ppm。

包覆条件列于表3中。

表3

本发明物质与市购产品C1和样品A0对比的包覆性能

实验号	1	2	3
样品	A11	A11	C1
MFI(372/5)[g/10min]	24	24	21
铜线温度[℃]	176(350℉)	193 (380℉)	177(350℉)
锥体长度[cm]	5.1 (2.0英寸)	3.8 (1.5英寸)	5.1 (2.0英寸)
模头温度[℃]	380(716℉)	391 (735℉)	380 (716℉)
挤出机速度[rpm]	21.3	24.7	18.5
线速度[m/min]	521 (1710 f/min)	611 (2006 f/min)	427 (1402 f/min)

将温度范围（表中未示）轻微调节以使线排出量最大，同时保持0.00076至0.0018 cm (0.0003至0.0007英寸)的绝缘偏心度偏差.

在实验1和2中，在实验时间期间无明显的模头沉积物和锥形裂

隙。在实验 3 中，在相同的实验时间期间存在相当量的模头沉积物和锥形裂隙。当 C1 在高于其熔点（即 250℃）下老化时，它显示了明显的棕色变色。

实施例 3

将样品 A11、A12 和市购产品经稍微不同的电线包覆挤出机实验。包覆条件在表 4 中列出。

表 4

本发明物质与两种市购产品对比的包覆性能

实验号	1	2
样品	A11/A12	C2
MFI(372/5)[g/10min]	24/23	25
铜线温度[℃]	193/190(380℉/375℉)	177 (350℉)
锥体长度[cm]	5.1 (2.0 英寸)	5.1 (2.0 英寸)
模头温度[℃]	404(760℉)	404(760℉)
挤出机速度[rpm]	42.5	32.0
线速度[m/min]	518 (1700 f/min)	415/417 (1390 f/min)

将温度范围轻微调节以使线排出量最大，同时保持 0.00076 至 0.0018 cm (0.0003 至 0.0007 英寸)的绝缘偏心度偏差。

实验号 1 在挤出蓝色、绿色、橙色、棕色和白色电线的 29 小时时间期间，未显示任何明显的模头沉积物和仅两个锥形裂隙。

实验号 2 在 24 小时实验期间显示相当量的模头沉积物和平均 2 至 8 个锥形裂隙。